

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-192541

(43)Date of publication of application : 10.07.2002

(51)Int.Cl. B29C 41/28
B29C 41/32
B29C 55/02
// B29K 1:00
B29L 7:00
B29L 11:00

(21)Application number : 2001-247704

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 17.08.2001

(72)Inventor : YAMADA TSUKASA
AMINAKA EIICHIRO

(30)Priority

Priority number : 2000315034 Priority date : 16.10.2000 Priority country : JP

(54) METHOD FOR MANUFACTURING CELLULOSE ACRYLATE FILM**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cellulose acrylate film with such advantages that the stability over time of a liquid after dissolution is improved and the optical characteristics, mechanical strength and dimensional stability after manufacturing the film are outstanding.

SOLUTION: The cellulose acrylate film is manufacturing through the step to dissolve a cellulose acrylate in a substantially non-chlorine solvent and prepare a cellulose acrylate solution, the step to manufacture the cellulose acrylate film using the cellulose acrylate solution and the step to stretch the film. Thus the obtained film shows that the Re retardation value is within the range of 20 to 115 nm, the Rth retardation value is within the range of 70 to 400 nm and the in-plane average absolute value of a retarded phase axial angel is 3° or less and the standard deviation of the retarded phase axial angle is 1.5° or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-192541

(P2002-192541A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
B 2 9 C 41/28		B 2 9 C 41/28	4 F 2 0 5
41/32		41/32	4 F 2 1 0
55/02		55/02	
// B 2 9 K 1:00		B 2 9 K 1:00	
B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 22 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-247704(P2001-247704)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成13年8月17日 (2001.8.17)	(72) 発明者	山田 司 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-315034(P2000-315034)	(72) 発明者	網中 英一郎 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
(32) 優先日	平成12年10月16日 (2000.10.16)	(74) 代理人	100074675 弁理士 柳川 泰男
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 セルロースアシレートフイルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 溶解後の液経時安定性を改善し、製膜後のフイルムの光学特性、機械強度、寸法安定性に優れたセルロースアシレートフイルムを製造する。

【解決手段】 セルロースアシレートを実質的に非塩素系の溶剤に溶解してセルロースアシレート溶液を調製する工程、セルロースアシレート溶液からセルロースアシレートフイルムを製膜する工程、そして、セルロースアシレートフイルムを延伸する工程により、R e レターデーション値が20乃至115nmの範囲にあり、R th レターデーション値が70乃至400nmの範囲にあり、遅相軸角度の面内の平均の絶対値が3°以下であり、そして、遅相軸角度の標準偏差が1.5°以下であるセルロースアシレートフイルムを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セルロースアシレートを実質的に非塩素系の溶剤に溶解してセルロースアシレート溶液を調製する工程、セルロースアシレート溶液からセルロースアシレートフィルムを製膜する工程、そして、セルロースアシレートフィルムを延伸する工程により、下記式 (I) で定義される R_e レターデーション値が 20 乃至 115 nm の範囲にあり、下記式 (II) で定義される R_{th} レターデーション値が 70 乃至 400 nm の範囲にあり、遅相軸角度の面内の平均の絶対値が 3° 以下であり、そして、遅相軸角度の標準偏差が 1.5° 以下であるセルロースアシレートフィルムを製造することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法：

$$(I) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

【式中、 n_x は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； n_y は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； n_z は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 d は、フィルムの厚さである】。

【請求項 2】 セルロースアシレートフィルムを延伸する工程を、 100°C 以上の温度で実施し、延伸する工程の後にセルロースアシレートフィルムを 80°C 以上で保存する工程を実施する請求項 1 に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 3】 実質的に非塩素系の溶剤が、炭素原子数 3 以上 12 以下のエーテル、ケトンまたはエステルと、アルコールとの混合溶媒からなり、全溶剤中のアルコールの割合が 40 乃至 2 質量% の範囲である請求項 1 に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 4】 セルロースアシレート 100 質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を 0.01 乃至 20 質量部添加する請求項 1 に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 5】 芳香族化合物が、少なくとも一つの 1, 3, 5-トリアジン環を有する請求項 4 に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 6】 セルロースアシレート溶液を調製する工程が、 -80°C 以上 0°C 以下に冷却する処理または 40°C 以上 200°C 以下に加熱する処理を含む請求項 1 に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 7】 ロールフィルム形態にセルロースアシレートフィルムを製膜し、セルロースアシレートフィルムを延伸する工程を、3 乃至 100% の延伸倍率でロールフィルム形態における幅方向に延伸して実施する請求項 1 に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 8】 シリカ粒子、可塑剤および紫外線防止剤を添加する請求項 1 に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 9】 セルロースアシレートの全アシル置換度の合計が 2.75 乃至 2.90 であり、かつ 6 位のアシ

ル置換度が 0.92 以上である請求項 1 に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 10】 セルロースアシレート溶液におけるセルロースアシレートの静的光散乱による会合分子量が 80 万以上である請求項 1 に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 11】 セルロースアシレートフィルムが二層以上の多層構造を有し、セルロースアシレートフィルムの少なくとも一方の側の外部層の厚さが $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にある請求項 1 に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 12】 各層を同時に流延して製膜する請求項 11 に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 13】 少なくとも一方の外部層が剥離剤を含有する請求項 11 に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セルロースアシレートフィルムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 セルロースアシレートフィルムは、その強靱性と難燃性、光学的等方性から各種の写真材料や光学材料に用いられている。これらのセルロースアシレートフィルムは、一般にソルベントキャスト（溶液製膜）法により製造する。即ちセルロースアシレートを溶解した溶液（ドープ）を支持体上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。従来溶媒にはジクロロメタンを 70 wt% 以上含む塩素系溶剤が用いられてきた。しかし、これらの塩素系溶剤は環境保護の観点から非塩素系他溶剤への置き換えが検討されてきた。例えば、アセトン、酢酸メチル、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、ニトロメタン、1, 4-ジオキサン、エビクロルヒドリン、N-メチルピロリドンなどが知られている。しかし、これらの溶剤は、十分な高濃度で溶解できなかったり、乾燥中に過酸化物を生成し易く爆発の危険があったりし、実用的ではなかった。ところで、セルロースアシレートフィルムには、他のポリマーフィルムと比較して、光学的等方性が高い（レターデーション値が低い）との特徴がある。従って、光学補償フィルムにおいては、光学的異方性が要求される用途にはセルロースアシレートフィルムを用いることは一般には不適であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明では、溶解後の液経時安定性を改善し、製膜後のフィルムの光学特性、機械強度、寸法安定性に優れたセルロースアシレートフィルムを製造することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、下記の(1)～(9)により達成できる。

(1) セルロースアシレートを実質的に非塩素系の溶剤に溶解してセルロースアシレート溶液を調製する工程、セルロースアシレート溶液からセルロースアシレートフィルムを製膜する工程、そして、セルロースアシレートフィルムを延伸する工程により、下記式(I)で定義されるReレータレーション値が20乃至115nmの範囲にあり、下記式(II)で定義されるRthレータレーション値が70乃至400nmの範囲にあり、遅相軸角度の面内の平均の絶対値が3°以下であり、そして、遅相軸角度の標準偏差が1.5°以下であるセルロースアシレートフィルムを製造することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法：

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

【式中、 n_x は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； n_y は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； n_z は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 d は、フィルムの厚さである】。

【0005】(2) セルロースアシレートフィルムを延伸する工程を、100℃以上の温度で実施し、延伸する工程の後にセルロースアシレートフィルムを80℃以上で保存する工程を実施する(1)に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

(3) 実質的に非塩素系の溶剤が、炭素原子数3以上12以下のエーテル、ケトンまたはエステルと、アルコールとの混合溶媒からなり、全溶剤中のアルコールの割合が40乃至2質量%の範囲である(1)に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【0006】(4) セルロースアシレート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部添加する(1)に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

(5) 芳香族化合物が、少なくとも一つの1, 3, 5-トリアジン環を有する(4)に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【0007】(6) セルロースアシレート溶液を調製する工程が、-80℃以上0℃以下に冷却する処理または40℃以上200℃以下に加熱する処理を含む(1)に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

(7) ロールフィルム形態にセルロースアシレートフィルムを製膜し、セルロースアシレートフィルムを延伸する工程を、3乃至100%の延伸倍率でロールフィルム形態における幅方向に延伸して実施する(1)に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

(8) シリカ粒子、可塑剤および紫外線防止剤を添加する(1)に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【0008】(9) セルロースアシレートの全アシル置

換度の合計が2.75乃至2.90であり、かつ6位のアシル置換度が0.92以上である(1)に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

(10) セルロースアシレート溶液におけるセルロースアシレートの静的光散乱による会合分子量が80万以上である(1)に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

(11) セルロースアシレートフィルムが二層以上の多層構造を有し、セルロースアシレートフィルムの少なくとも一方の側の外部層の厚さが1～50μmの範囲にある(1)に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

(12) 各層を同時に流延して製膜する(11)に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

(13) 少なくとも一方の外部層が剥離剤を含有する

(11)に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

(14) (1)～(13)に記載のいずれかの方法で製造したフィルムを用いる液晶表示装置の光学補償フィルムまたは偏光板保護フィルム。

【0009】

【発明の実施の形態】セルロースアシレート原料のセルロースとしては、綿花リンターや木材パルプなどがあるが、何れの原料セルロースから得られるセルロースアシレートでも使用できるし、混合して使用してもよい。これらのセルロースから得られるセルロースアシレートは、セルロースの水酸基への置換度が下記式(I)～(III)の全てを満足するものである。

$$(I) \quad 2.6 \leq A + B \leq 3.0$$

$$(II) \quad 2.0 \leq A \leq 3.0$$

$$(III) \quad 0 \leq B \leq 0.8$$

【0010】式中、AおよびBは、セルロースの水酸基に置換されているアシル基の置換基を表し、Aはアセチル基の置換度、またBは炭素原子数3以上のアシル基の置換度である。セルロースには1グルコース単位に3個の水酸基があり、上記の数字はその水酸基3.0に対する置換度を表すもので、最大の置換度が3.0である。なお、置換度はセルロースの水酸基に置換する酢酸及び炭素原子数3以上の脂肪酸の結合度を測定し、計算によって得られる。測定方法としては、ASTMのD-817-91に準じて実施することが出来る。B=0のものは、トリアセチルセルロース(TAC)と呼ばれ、一方B>0のものをセルロース混合脂肪酸エステルとも呼ばれている。より好ましくはTACである。TACは式(V)および(VI)を満足するものである。

$$(V) \quad 2.6 \leq A \leq 3.0$$

$$(VI) \quad 0 = B$$

【0011】セルロース混合脂肪酸エステルはアセチル基の他に炭素原子数3以上のアシル基を含むものであり、好ましいものとしてプロピオニル基(C₃H₇CO

ー)、ブチリル基(C, H, CO-) (n-, iso-), バレリル基(C, H, CO-) (n-, iso-, sec-, tert-) が好ましく、特にn-プロピオニル基が好ましい。これらのアシル基のアシル化剤としては、酸無水物や酸クロライドである場合は反応溶媒としての有機溶媒は、有機酸、例えば酢酸やメチレンクロライド等が使用される。触媒としては、硫酸のようなプロトン性触媒が好ましく用いられる。アシル化剤が酸クロライド(例えば、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$)の場合には塩基性化合物が用いられる。工業的な最も一般的な方法は、セルロースをアセチル基及び他のアシル基に対応する脂肪酸(酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸)又はそれらの酸無水物(無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水吉草酸)を含む混合有機酸成分でアシル化してセルロースアシレートを作成する。具体的な製造方法については、例えば、特開平10-45804号公報に記載されている方法により合成出来る。セルロースアシレートの重合度(粘度平均)は200~700が好ましく、より好ましくは250~550、さらに好ましくは250~350である。これにより機械的強度を満足することができる。なお、粘度平均重合度はオストワルド粘度計で測定することができ、測定されたセルロースアシレートの固有粘度 $[\eta]$ から下記式により求められる。

$DP = [\eta] / K_m$ (式中、DPは粘度平均重合度、 K_m は定数 6×10^{-4})

【0012】また、全アシル置換度の合計が2.75以上2.90以下であり、かつ6位のアシル置換度が0.92以上であるセルロースアシレートを特に好ましく用いることができる。以下、全アシル置換度の合計が2.75以上2.90以下であり、かつ6位のアシル置換度が0.92以上であるセルロースアシレートについて記す。通常のセルロースアシレートの合成方法では、2位または3位のアシル置換度の方が、6位のアシル置換度よりも高い値になり、通常は6位アシル基の置換度は0.92未満、実際には0.85から0.91の範囲になっている。全アシル置換度の合計が2.75以上2.90以下であり、かつ6位のアシル置換度が0.92以上であるセルロースアシレートが合成方法を工夫することにより、6位のアシル置換度を高めたものである。具体的な合成条件としては、通常のセルロースアシレートのアシル化の工程において硫酸触媒の量を減らし、アシル化反応の時間を長くすることが好ましい。硫酸触媒が多いと、アシル化反応の進行が速くなるが、触媒量に応じてセルロースとの間に硫酸エステルが生成し、反応終了時に遊離して残存水酸基を生じる。硫酸エステルは、反応性が高い6位により多く生成する。そのため、硫酸触媒が多いと6位のアシル置換度が小さくなる。従って、その合成には、可能な限り硫酸触媒の量を削減し、それにより低下した反応速度を補うため、反応時間を延

長する必要がある。

【0013】本発明では、セルロースアシレートを実質的に非塩素系溶剤から構成される溶剤に溶解した溶液(ドープ)を作り、これを流延して製膜する。ここで、実質的に非塩素系溶剤とは、構造式中に塩素原子を1つ以上含む溶剤の含率が0vol%以上40vol%以下、より好ましくは0vol%以上15vol%以下、さらに好ましくは0vol%である。構造式中に塩素原子を1つ以上含む溶剤として、炭素原子数が1~7の塩素系溶剤が挙げられ、具体的にはジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン等が挙げられる。溶剤の60vol%以上100vol%以下、より好ましくは60vol%以上98vol%以下、さらに好ましくは60vol%以上90%以下を占める主溶剤である非塩素系溶剤は、炭素原子数3以上12以下の溶剤からなり、かつ分子中に酸素含有基、特にエーテル基、カルボニル基(ケトン)、エステル基を少なくとも1つ以上有する溶剤の少なくとも1種類をもちいるのが好ましい。これらのエーテル、ケトンおよびエステルは、直鎖構造、分枝構造をでも、環状構造でもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基(すなわち、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ および $-\text{COO}-$)のいずれかを二つ以上有する化合物も用いることができる。また、上記の官能基を有し、さらに別の官能基(水酸基、アミノ基、ニトロ基、ホルミル基、チオニル基)を有する化合物も特に問題なく使用できる。また、本特許におけるアルコール類は、官能基として水酸基のみを有する化合物に限定されるものであり、例えば分子中にエーテル基と水酸基を有するエトキシエタノール等の化合物は主溶剤に含有される。

【0014】本発明における好適な主溶剤を以下に示す。炭素原子数が3~12のエーテル類の例には、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、1,3,5-トリオキサン、テトラヒドロフラン、メチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、アニソールおよびフェネトールが挙げられる。ただし、エーテル類は比較的セルロースアシレートに関する溶解性が低いため、ケトン類またはエステル類の方が好ましい。炭素原子数が3~12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルベンチルケトン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、1,4-シクロヘキサジオン、アセチルアセトンおよびアセトフェノンが挙げられる。炭素原子数が3~12のエステル類の例には、蟻酸エチル、蟻酸n-プロピル、蟻酸n-ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸n-ペンチル、プロピオン酸メチル、吉草酸プロピル、γ-ブチロラクトン、ジアセトキシエタンが挙げられる。このほか、分子中に2種類以上の官能基(エーテル基、カルボニル基、エステル基)を有する有機溶剤と

して、2-エトキシ酢酸エチル、アセト酢酸エチル、ジエチレングリコールモノ酢酸ブチル等を挙げることができる。更にエーテル基、カルボニル基、エステル基を有し更に別の官能基を有する溶剤としては、2-メトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、ジアセトンアルコール、乳酸メチル、サリチル酸メチル、シアノ酢酸メチル、モルホリン、テトラヒドロフルフリルアルコール、フルフラールが挙げられる。尚、2-メトキシエタノール、2-ブトキシエタノールはアルコールエーテル結合を有するこれらの溶剤は単独で用いても良く、混合して用いても良い。

【0015】本発明の溶剤としては、アルコールを併用することが好ましい。アルコールは炭素原子数が1以上8以下のモノアルコールまたはジアルコールあるいは炭素原子数が2以上10以下のフルオロアルコールが好ましく、より好ましくはメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、2-フルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノールが挙げられる。これらは単独で添加しても、あるいは2種以上混合して添加しても良い。これらのアルコールは全溶剤中2 vol %以上40 vol %以下、より好ましくは3 vol %以上30 vol %以下、さらに好ましくは5 vol %以上20 vol %以下である。

【0016】本発明で好ましいこれらの溶剤の組み合わせは、以下のものを挙げることができる。

酢酸メチル/シクロヘキサノン/メタノール/エタノール (= 70/20/5/5、重量部)

酢酸メチル/メチルエチルケトン/アセト酢酸メチル/メタノール/エタノール (= 50/20/20/5/5、重量部)

アセトン/アセト酢酸メチル/エタノール (75/20/5、重量部)

酢酸メチル/γ-ブチロラクトン/メタノール/エタノール (70/5/5/5、重量部)

酢酸メチル/1, 4-ジオキサン/シクロペンタノン/メタノール/1-ブタノール (= 60/20/12/5/3、重量部)

アセトン/シクロペンタノン/メタノール/エタノール (= 60/30/5/5、重量部)

1, 3-ジオキソラン/シクロヘキサノン/メチルエチルケトン/メタノール/エタノール (= 55/20/15/5/5、重量部)

【0017】炭素原子数が5以上10以下の芳香族あるいは脂肪族の炭化水素を0 vol %以上10 vol %以下添加しても良い。炭化水素の例には、シクロヘキサ

ン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンが含まれ

る。これらの溶剤にセルロースアシレート溶解する時、容器内に窒素ガスなどの不活性ガスを充填させてもよい。セルロースアシレート溶液の製膜直前の粘度は、製膜の際、流延可能な範囲であればよく、通常10 ps · s ~ 2000 ps · s の範囲に調製されることが好ましく、特に30 ps · s ~ 400 ps · s が好ましい。この溶解は、通常定法に従い室温下でタンク中の溶剤を攪拌しながら上記セルロースアシレートを添加することで行なわれる。溶解時間をさらに短縮したい場合には、下記冷却溶解法、高温溶解法のいずれか、あるいは両方を用いることも好ましい。

【0018】冷却溶解法は、まず室温近辺の温度 (-10 ~ 40 °C) で有機溶媒中にセルロースアシレートを攪拌しながら徐々に添加する。複数の溶媒を用いる場合は、その添加順は特に限定されない。例えば、主溶媒中にセルロースアシレートを添加した後に、他の溶媒 (例えばアルコールなどのゲル化溶媒など) を添加してもよいし、逆にゲル化溶媒を予めセルロースアシレートに湿らせた後の主溶媒を加えてもよく、不均一溶解の防止に有効である。セルロースアシレートの量は、この混合物中に10 ~ 40 重量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアシレートの量は、10 ~ 30 重量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。次に、混合物は -100 ~ -10 °C、より好ましくは -80 ~ -10 °C、さらに好ましくは -50 ~ -20 °C、最も好ましくは -50 ~ -30 °C に冷却される。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴 (-75 °C) や冷却したジエチレングリコール溶液 (-30 ~ -20 °C) 中で実施できる。冷却速度は、速いほど好ましく、100 °C / 秒以上が好ましい。また冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。冷却後0 ~ 200 °C (好ましくは0 ~ 150 °C、さらに好ましくは0 ~ 120 °C、最も好ましくは0 ~ 50 °C) に加温すると、有機溶媒中にセルロースアシレートが流動する溶液となる。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。また、耐圧性容器を用い冷却時に加圧し、加温時に減圧すると溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、

【0019】高温溶解法は、室温近辺の温度 (-10 ~ 40 °C) で有機溶媒中にセルロースアシレートを攪拌しながら徐々に添加される。複数の溶媒を用いる場合は、その添加順は特に限定されない。例えば、主溶媒中にセルロースアシレートを添加した後に、他の溶媒 (例えばアルコールなどのゲル化溶媒など) を添加してもよいし、逆にゲル化溶媒を予めセルロースアシレートに湿らせた後の主溶媒を加えてもよく、不均一溶解の防止に有効である。本発明のセルロースアシレート溶液は、各種

溶媒を含有する混合有機溶媒中にセルロースアシレート
を添加し予め膨潤させることが好ましい。その場合、
-10~40℃でいずれかの溶媒中に、セルロースアシレ
ートを攪拌しながら徐々に添加してもよいし、場合によ
り特定の溶媒で予め膨潤させその後に他の併用溶媒を加
えて混合し均一の膨潤液としてもよく、更には2種以上
の溶媒で膨潤させしかる後に残りの溶媒を加えても良
い。セルロースアシレートの溶解濃度は5重量%~30
重量%が好ましく、より好ましくは15重量%~30重
量%、さらにこのましくは17重量%~25重量%であ
る。次にセルロースアシレートと溶媒混合液は、耐圧容
器内で0.2MPa~3.0MPaの加圧下で70~240
℃、より好ましくは80~220℃、更に好ましくは1
00~200℃、最も好ましくは100~190℃に加
熱される。この後、使用した溶媒の最も低い沸点以下に
冷却する。その場合、-10~50℃に冷却して常圧に
戻すことが一般的である。冷却は室温に放置するだけ
でもよく、更に好ましくは冷却水などの冷媒を用いても
よい。これらの加熱、冷却の層数は1回でも良く、2回
以上繰り返しても良い。

【0020】【フィルムのレターデーション】フィル
ムのReレターデーション値およびRthレターデーション
値は、それぞれ、下記式(I)および(II)で定義され
る。

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式(I)および(II)において、 n_x は、フィルム面内
の遅相軸方向(屈折率が最大となる方向)の屈折率であ
る。式(I)および(II)において、 n_y は、フィルム
面内の進相軸方向(屈折率が最小となる方向)の屈折率
である。式(II)において、 n_z は、フィルムの厚み方
向の屈折率である。式(I)および(II)において、 d
は、単位をnmとするフィルムの厚さである。

【0021】本発明では、セルロースアシレートフィ
ルムのReレターデーション値を20乃至115nm、好
ましくは20乃至70nmに調節し、Rthレターデ
ーション値を70乃至400nmに調節する。Reレター
デーション値の好ましい範囲が20乃至115nmである
理由について記載する。本発明のセルロースアシレート
フィルムは光学異方性フィルムとして用い、特に斜めか
ら見た視野角を拡大するために用いられる。通常はRe
値が小さいため斜めから見た際の偏光板との光軸のずれ
は考慮しないでいいが、Re値が115nmよりも大き
くなると斜めからの光漏れの影響が大きくなり好まし
くない。従ってRe値は小さい方が好ましく、20乃至
70nmが20乃至115nmの範囲の中でもより好まし
い。なお、本発明におけるフィルムは延伸を行うため、
Reレターデーション値は必ず20nm以上になる。R
thレターデーションは液晶セルの光学特性を補償するた
めに必要であり、使用する枚数により最適のRth値が規

定される。この範囲より小さいと光学補償能の発現の程
度が小さく、400nmを超えると複屈折に起因した着
色が現れるため好ましくない。液晶表示装置に二枚の光
学的異方性セルロースアシレートフィルムを使用する場
合、フィルムのRthレターデーション値は70乃至20
0nmであることが好ましい。液晶表示装置に一枚の光
学的異方性セルロースアシレートフィルムを使用する場
合、フィルムのRthレターデーション値は150乃至4
00nmであることが好ましい。なお、セルロースアシ
レートフィルムの複屈折率($\Delta n: n_x - n_y$)は、
0.00025乃至0.00088であることが好まし
い。また、セルロースアシレートフィルムの厚み方向の
複屈折率($\{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \}$)は、0.000
88乃至0.005であることが好ましい。

【0022】【フィルムの遅相軸角度】セルロースアシ
レートフィルム面内における遅相軸の角度は、ロール状
フィルムの幅方向を基準線(0°)とし、遅相軸と基準
線のなす角度で定義する。時計回りを+とする。遅相軸
角度の平均値の絶対値は3°以下であることが好まし
く、2°以下であることがさらに好ましく、1°以下で
あることが最も好ましい。遅相軸角度の平均値の方向を
遅相軸の平均方向と定義する。また、遅相軸角度の標準
偏差は1.5°以下であることが好ましく、0.8°以
下であることがさらに好ましく、0.4°以下であるこ
とが最も好ましい。遅相軸角度の標準偏差は全体のムラ
に大きく影響するため特に注意しなくてはならない特性
である。偏差が1.5°を超えると場所によってディス
プレイの色が変わる「色ムラ」が観察され問題である。

【0023】【レターデーション上昇剤】セルロースア
シレートフィルムのレターデーションを調整するため、
少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物をレタ
ーデーション上昇剤として使用することが好ましい。芳
香族化合物は、セルロースアシレート100質量部に対
して、0.01乃至20質量部の範囲で使用する。芳香
族化合物は、セルロースアシレート100質量部に対し
て、0.05乃至15質量部の範囲で使用するこ
とが好ましく、0.1乃至10質量部の範囲で使用するこ
とがさらに好ましい。二種類以上の芳香族化合物を併用し
てもよい。芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水
素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。

【0024】芳香族炭化水素環は、6員環(すなわち、
ベンゼン環)であることが特に好ましい。芳香族性ヘテ
ロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテ
ロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ま
しく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。
芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。
ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原
子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテ
ロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、
オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、

イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が好ましく、ベンゼン環および1, 3, 5-トリアジン環がさらに好ましい。芳香族化合物は、少なくとも一つの1, 3, 5-トリアジン環を有することが特に好ましい。

【0025】芳香族化合物が有する芳香族環の数は、2乃至20であることが好ましく、2乃至12であることがより好ましく、2乃至8であることがさらに好ましく、2乃至6であることが最も好ましい。二つの芳香族環の結合関係は、(a)縮合環を形成する場合、(b)単結合で直結する場合および(c)連結基を介して結合する場合に分類できる(芳香族環のため、スピロ結合は形成できない)。結合関係は、(a)~(c)のいずれでもよい。

【0026】(a)の縮合環(二つ以上の芳香族環の縮合環)の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ナフタセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサンテン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチン環、フェノキサジン環およびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環およびキノリン環が好ましい。(b)の単結合は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環を形成してもよい。

【0027】(c)の連結基も、二つの芳香族環の炭素原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、-CO-、-O-、-NH-、-S-またはそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。

c1: -CO-O-
c2: -CO-NH-

c3: -アルキレン-O-
c4: -NH-CO-NH-
c5: -NH-CO-O-
c6: -O-CO-O-
c7: -O-アルキレン-O-
c8: -CO-アルケニレン-
c9: -CO-アルケニレン-NH-
c10: -CO-アルケニレン-O-
c11: -アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-
c12: -O-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-O-
c13: -O-CO-アルキレン-CO-O-
c14: -NH-CO-アルケニレン-
c15: -O-CO-アルケニレン-

【0028】芳香族環および連結基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルバモイル、スルファモイル、ウレイド、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香族性複素環基が含まれる。

【0029】アルキル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。アルキル基は、さらに置換基(例、ヒドロキシ、カルボキシ、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基)を有していてもよい。アルキル基の(置換アルキル基を含む)例には、メチル、エチル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチルおよび2-ジエチルアミノエチルが含まれる。アルケニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルケニル基の例には、ビニル、アリルおよび1-ヘキセニルが含まれる。アルキニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルキニル基よりも鎖状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキニル基の例には、エチニル、1-ブチニルおよび1-ヘキシニルが含まれる。

【0030】脂肪族アシル基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセチル、プロパノイルおよびブタノイルが含まれる。脂

脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシが含まれる。アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置換基（例、アルコキシ基）を有していてもよい。アルコキシ基の（置換アルコキシ基を含む）例には、メトキシ、エトキシ、ブトキシおよびメトキシエトキシが含まれる。アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノおよびエトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0031】アルキルチオ基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ、エチルチオおよびオクチルチオが含まれる。アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびエタンスルホニルが含まれる。脂肪族アミド基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含まれる。脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミドおよびn-オクタンスルホンアミドが含まれる。脂肪族置換アミノ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミノ、ジエチルアミノおよび2-カルボキシエチルアミノが含まれる。脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基の例には、メチルカルバモイルおよびジエチルカルバモイルが含まれる。脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイルおよびジエチルスルファモイルが含まれる。脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイドが含まれる。非芳香族性複素環基の例には、ピペリジンおよびモルホリンが含まれる。レターデーション上昇剤の分子量は、300乃至800であることが好ましい。レターデーション上昇剤については、特開2000-111914号、同2000-27543号および国際特許出願公開WO00/65384号に記載がある。

【0032】セルロースアシレート溶液（ドープ）には可塑剤等の添加剤を加えることができる。具体的には、リン酸エステルまたはカルボン酸エステル、グリコール酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート（TPP）およびトリクレジ

ルホスフェート（TCP）、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェートが含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート（DMP）、ジエチルフタレート（DEP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジフェニルフタレート（DPP）およびジエチルヘキシルフタレート（DEHP）が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル（OACTE）およびO-アセチルクエン酸トリブチル（OACTB）、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル、が含まれる。カルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。グリコール酸エステルの例としては、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどがある。これらの中でもトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジエチルヘキシルフタレート、トリアセチン、エチルフタリルエチルグリコレートが好ましい。特にトリフェニルホスフェート、ジエチルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレートが好ましい。これらの可塑剤は1種でもよいし2種以上併用してもよい。可塑剤の添加量はセルロースアシレートに対して5〜30重量%以下、特に8〜16重量%以下が好ましい。これらの化合物は、セルロースアシレート溶液の調製の際に、セルロースアシレートや溶媒と共に添加してもよいし、溶液調製中や調製後に添加してもよい。

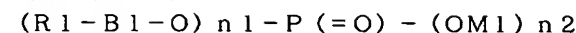
【0033】本発明においては、劣化防止剤（例、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン）や紫外線防止剤を添加してもよい。これらは、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号、同6-118233号、同6-148430号、同7-11056号、同8-29619号、同8-239509号、同7-11056号の各公報に記載がある。好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）を挙げることができる。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液（ドープ）の0.01〜1重量%であることが好ましく、0.01〜0.2重量%であることがさらに好ましい。好ましい紫外線防止剤としてヒンダードフェノール系の化合物が好ましく、2,6-ジ-tert-ブチル

-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス
 [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ
 フェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコ
 ル-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-
 4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-
 ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-
 ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネ
 ート]、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-
 ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリ
 ノ)-1,3,5-トリアジン、2,2-チオ-ジエチ
 レンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-
 ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル
 -3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ
 フェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレ
 ンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ
 シ-ヒドロシナミド)、1,3,5-トリメチル-
 2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-
 4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-
 ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-
 イソシアヌレートなどが挙げられる。特に2,6-ジ-
 tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチ
 ル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-
 4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエ
 チレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-
 5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネ
 ート]が最も好ましい。またN,N'-ビス[3-(3,
 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)
 プロピオニル]ヒドラジンなどのヒドラジン系の金属不
 活性剤やトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニ
 ル)フォスファイトなどの燐系加工安定剤を併用しても
 よい。これらの紫外線防止剤の添加量は、セルロースア
 シレートに対して重量割合で1ppm~1.0%が好ま
 しく、10~1000ppmが更に好ましい。

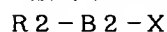
【0034】また本発明ではカオリン、タルク、ケイソ
 ウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタ
 ン、アルミナなどの無機微粒子や、カルシウム、マグネ
 シウムなどのアルカリ土類金属の塩などの熱安定剤、帯
 電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤などを添加するのも好ま
 しい。

【0035】また、金属支持体からの剥離工程において
 その剥離荷重を軽減する添加剤として、剥離剤は重要で
 あり、その添加は必須である。実際には、界面活性剤が
 有効であり、リン酸系、スルホン酸系、カルボン酸
 系、ノニオン系、カチオン系など特に限定されない。こ
 れらは、例えば特開昭61-243837号、特開20
 00-99847などに記載されている。これらの剥離
 剤は以下に具体的に示す。すなわち、セルロースアシレ
 ート溶液を流延する前に一般式(HK1)又は一般式
 (HK2)で表される剥離剤の少なくとも一種を溶液の
 0.005~2質量%添加することを特徴とする。

一般式(HK1)



一般式(HK2)



ここでR1とR2は炭素数4~40の置換、無置換のアル
 キル基、アルケニル基、アラルキル基及びアリル基を
 表し、M1はアルカリ金属、アンモニア、低級アルキル
 アミンである。また、B1、B2は2価の連結基を表
 し、Xはカルボン酸(又はその塩)、スルホン酸(又
 はその塩)、硫酸エステル(又はその塩)を表す。n1
 は1,2の整数であり、n2は(3-n1)の整数を表
 す。

【0036】一般式(HK1)または(HK2)で表さ
 れる少なくとも一種の剥離剤を、セルロースアシレ
 ートフィルムが含有することが好ましい。R1とR2の好ま
 しい例としては、炭素数4~40の置換、無置換のアル
 キル基(例えば、ブチル、ヘキシル、オクチル、2-エ
 チルヘキシル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オク
 タデシル、エイコサニル、ドコサニル、ミリスル、な
 ど)、炭素数4~40の置換、無置換のアルケニル基
 (例えば、2-ヘキセニル、9-デセニル、オレイルな
 ど)、炭素数4~40の置換、無置換のアリル基(例
 えば、フェニル、ナフチル、メチルフェニル、ジメチル
 フェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピ
 ルフェニル、ジイソプロピルフェニル、トリイソプロピ
 ルフェニル、t-ブチルフェニル、ジ-t-ブチルフェ
 ニル、トリ-t-ブチルフェニル、イソペンチルフェ
 ニル、オクチルフェニル、イソオクチルフェニル、イソノ
 ニルフェニル、ジイソノニルフェニル、ドデシルフェ
 ニル、イソペンタデシルフェニル、など)などを表す。これ
 らの中でも更に好ましいのは、アルキルとしては、ヘキ
 シル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、ドデシ
 ル、ヘキサデシル、オクタデシル、ドコサニル、アルケ
 ニルとしてはオレイル、アリル基としてはフェニル、ナ
 フチル、トリメチルフェニル、ジイソプロピルフェ
 ニル、トリイソプロピルフェニル、ジ-t-ブチルフェ
 ニル、トリ-t-ブチルフェニル、イソオクチルフェ
 ニル、イソノニルフェニル、ジイソノニルフェニル、ドデ
 シルフィソペンタデシルフェニルである。次にB1、B2
 の2価の連結基について記述する。炭素数1~10のアル
 キレン、ポリ(重合度1~50)オキシエチレン、ポリ(重合度
 1~50)オキシプロピレン、ポリ(重合度
 1~50)オキシグリセリン、でありこれらの混合した
 ものでも良い。これらで好ましい連結基は、メチレン、
 エチレン、プロピレン、ブチレン、ポリ(重合度1~2
 5)オキシエチレン、ポリ(重合度1~25)オキシ
 プロピレン、ポリ(重合度1~15)オキシグリセリンで
 ある。次にXは、カルボン酸(又は塩)、スルホン酸
 (又は塩)、硫酸エステル(又は塩)であるが、特に好
 ましくはスルホン酸(又は塩)、硫酸エステル(又は

塩)である。塩として好ましくはNa、K、アンモニウム*。

ム、トリメチルアミン又はトリエタノールアミンである* 【0037】以下に、剥離剤の具体例を記載する。

- RZ-1 $C_6H_5O-P(=O)-(OH)_2$
 RZ-2 $C_{12}H_{25}O-P(=O)(OK)_2$
 RZ-3 $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$
 RZ-4 $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_2O-P(=O)(OK)_2$
 RZ-5 $\{C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)\}_2-P(=O)-OH$
 RZ-6 $\{C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_2O\}_2-P(=O)-ONH_4$
 RZ-7 $(t-C_4H_9)_3C-C_6H_4-OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$
 RZ-8 $(iso-C_6H_{13})_2-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_2-P(=O)-(OK)(OH)$
 RZ-9 $C_{12}H_{25}SO_3Na$
 RZ-10 $C_{12}H_{25}OSO_3Na$
 RZ-11 $C_{12}H_{25}COOH$
 RZ-12 $C_{12}H_{25}COOH \cdot N(CH_2CH_2OH)_3$
 RZ-13 $iso-C_6H_{13}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_2-(CH_2)_4SO_3Na$
 RZ-14 $(iso-C_6H_{13})_2-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_2-(CH_2)_4SO_3Na$
 RZ-15 トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム
 RZ-16 トリ-*t*-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム
 RZ-17 $C_{12}H_{25}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$
 RZ-18 $C_{12}H_{25}-C_6H_4SO_3 \cdot NH_4$

【0038】式(1)又は(2)の少なくとも一種の使用量は、溶液の0.002~2質量%であるが、さらに好ましくは、0.01~0.5質量%である。その添加方法は、特に限定されないがそのまま液体或いは固体のまま、溶解する前に他の素材と共に添加され溶液としても良いし、予め作製されたセルロースアシレート溶液に後から添加しても良い。

【0039】さらに、特開平10-316701号に記載の、酸解離指数 pK_a 1.93~4.50〔好ましくは2.0~4.4、さらに好ましくは2.2~4.3

(例えば、2.5~4.0)、特に2.6~4.3(例えば、2.6~4.0)程度〕の酸またはその塩が剥離材として好ましい。これらは、無機酸または有機酸のいずれでもよい。酸の pK_a については「改訂3版 化学便覧、基礎編11」(財)日本化学会編、丸善(株)発行)を参照できる。以下に、酸の具体例とともに、括弧内に酸解離指数 pK_a を示す。前記無機酸としては、例えば、 HC_2O_4 (2.31)、 $HOCN$ (3.48)、モリブデン酸(H_2MoO_4 、3.62)、 HNO_3 (3.15)、リン酸(H_3PO_4 、2.15)、トリポリリン酸($H_3P_3O_{10}$ 、2.0)、バナジン酸(H_2VO_4 、3.78)などが例示できる。

【0040】有機酸としては、例えば、脂肪族モノカルボン酸としてギ酸(3.55)、オキサロ酢酸(2.27)、シアノ酸(2.47)、フェニル酢酸(4.10)、フェノキシ酢酸(2.99)、フルオロ酢酸(2.59)、クロロ酢酸(2.68)、プロモ酢酸

(2.72)、ヨード酢酸(2.98)、メルカプト酢酸(3.43)、ビニル酢酸(4.12)などの置換基を有する酢酸、クロロプロピオン酸(2.71-3.92)などのハロプロピオン酸、4-アミノ酪酸(4.03)、アクリル酸(4.26)などを挙げることができる。また、脂肪族多価カルボン酸としてはマロン酸

- 30 (2.65)、コハク酸(4.00)、グルタル酸(4.13)、アジピン酸(4.26)、ピメリン酸(4.31)、アゼライン酸(4.39)、フマル酸(2.85)などであり、オキシカルボン酸としてのグリコール酸(3.63)、乳酸(3.66)、リンゴ酸(3.24)、酒石酸(2.82-2.99)、クエン酸(2.87)なども挙げられる。さらにアルデヒド酸又はケトン酸としてのグリオキシル酸(3.18)、ピルビン酸(2.26)、レブリン酸(4.44)など、芳香族モノカルボン酸であるアニリンスルホン酸(3.74-3.23)、安息香酸(4.20)、アミノ安息香酸(2.02-3.12)、クロロ安息香酸(2.92-3.99)、シアノ安息香酸(3.60-3.55)、ニトロ安息香酸(2.17-3.45)、ヒドロキシ安息香酸(4.08-4.58)、アニス酸(4.09-4.48)、フルオロ安息香酸(3.27-4.14)、クロロ安息香酸、プロモ安息香酸(2.85-4.00)、ヨード安息香酸(2.86-4.00)などの置換基を有する安息香酸、サルチル酸(2.81)、ナフトエ酸(3.70-4.16)、ケイ皮酸
- 50 (3.88)、マンデル酸(3.19)なども挙げられ

る。また、芳香族多価カルボン酸であるフタル酸(2.75)、イソフタル酸(3.50)、テレフタル酸(3.54)など、複素環式モノカルボン酸のニコチン酸(2.05)、2-フランカルボン酸(2.97)など、複素環式多価カルボン酸[2,6-ピリジンジカルボン酸(2.09)]なども挙げられる。

【0041】さらに、有機酸としては、アミノ酸類もよく例えば、アミノ酸としてのアスパラギン(2.14)、アスパラギン酸(1.93)、アデニン(4.07)、アラニン(2.30)、 β -アラニン(3.53)、アルギニン(2.05)、イソロイシン(2.32)、グリシン(2.36)、グルタミン(2.17)、グルタミン酸(2.18)、セリン(2.13)、チロシン(2.17)、トリプトファン(2.35)、トレオニン(2.21)、ノルロイシン(2.30)、バリン(2.26)、フェニルアラニン(2.26)、メチオニン(2.15)、リシン(2.04)、ロイシン(2.35)など、アミノ酸誘導体であるアデノシン(3.50)、アデノシン三リン酸(4.06)、アデノシンリン酸(3.65-3.80)、L-アラニル-L-アラニン(3.20)、L-アラニルグリシン(3.10)、 β -アラニルグリシン(3.18)、L-アラニルグリシルグリシン(3.24)、 β -アラニルグリシルグリシン(3.19)、L-アラニルグリシルグリシルグリシン(3.18)、グリシル-L-アラニン(3.07)、グリシル- β -アラニン(3.91)、グリシルグリシル-L-アラニン(3.18)、グリシルグリシルグリシン(3.20)、グリシルグリシルグリシルグリシン(3.18)、グリシルグリシル-L-ヒスチジン(2.72)、グリシルグリシルグリシル-L-ヒスチジン(2.90)、グリシル-DL-ヒスチジルグリシン(3.26)、グリシル-L-ヒスチジン(2.54)、グリシル-L-ロイシン(3.09)、 γ -L-グルタミル-L-システイニルグリシン(2.03)、N-メチルグリシン(サルコシン、2.20)、N,N-ジメチルグリシン(2.08)、シトルリン(2.43)、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン(2.31)、L-ヒスチジルグリシン(2.84)、L-フェニルアラニルグリシン(3.02)、L-プロリルグリシン(3.07)、L-ロイシル-L-チロシン(3.15)などが用いられる。

【0042】脂肪族モノカルボン酸であるギ酸、クロロ酢酸などのハロ酢酸、ハロプロピオン酸、アクリル酸などの飽和又は不飽和C1-3モノカルボン酸など、脂肪族多価カルボン酸であるマロン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸などの飽和又は不飽和C2-4ジカルボン酸など、更にオキシカルボン酸であるグリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸などのC1-6オキシカルボン酸が好ましい。これらの酸は非水溶性や水溶性のいずれであってもよい。また、最近の検討で、酒石

酸、クエン酸、乳酸、マロン酸あるいはその部分エステル体、部分エステル体のアルカリ金属塩、土類金属塩などが好ましいことが判明してきており、これらの使用が特に好ましい。

【0043】前述の酸は遊離酸として用いてもよく、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、重金属として用いてもよい。アルカリ金属としては、リチウム、カリウム、ナトリウムなどが例示でき、アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウムなどが例示できる。重金属としては、亜鉛、スズ、ニッケル、鉄などである。好ましいアルカリ金属には、ナトリウムが含まれ、好ましいアルカリ土類金属には、カルシウム、マグネシウムが含まれる。これらのアルカリ金属、アルカリ土類金属はそれぞれ単独でまたは二種以上組み合わせ使用でき、アルカリ金属とアルカリ土類金属とを併用してもよい。前記酸およびその金属塩の総含有量は、剥離性、透明性、製膜製などを損なわない範囲、例えば、セルロースアシレート1g当たり、 $1 \times 10^{-9} \sim 3 \times 10^{-5}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-5}$ モル(例えば、 $5 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-5}$ モル)、さらに好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$ モル(例えば、 $5 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}$ モル)程度の範囲から選択でき、通常 $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-6}$ モル(例えば、 $6 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-6}$ モル)程度である。なお、セルロースアシレート中の前記酸およびその金属塩の含有量は、次のような方法により定量できる。

【0044】[イオンクロマトグラフィー分析]微粉末状の乾燥したセルロースアセテート2.0gを正確に秤量し、熱水を80ml加えて攪拌して密封して1晩放置した後、更に攪拌して試料を沈降させる。約10mlの上澄みを試料液とし、イオンクロマトグラフィー法により、前記酸の含有量を測定する。

【0045】なお、これらのアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属は、含有量が少ない場合、セルロースアセテートの酸性基(カルボキシル基やスルホン酸基など)を結合していてもよい。セルロースアセテート1g中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量は、セルロースアセテートの耐熱安定性を損なわない有効量以上であって、イオン当量換算で 5.5×10^{-6} 当量以下(例えば、 $0.01 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ 当量)、好ましくは 3.5×10^{-6} 当量以下(例えば、 $0.01 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$ 当量)、さらに好ましくは 2.5×10^{-6} 当量以下(例えば、 $0.01 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$ 当量)程度である。特に、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量が 1×10^{-6} 当量以下(例えば $0.1 \times 10^{-6} \sim 0.5 \times 10^{-6}$ 当量)、特に 0.3×10^{-6} 当量以下(例えば $0.1 \times 10^{-6} \sim 0.3 \times 10^{-6}$ 当量)程度のセルロースアセテートを用いると、流延法によりドープを金属支持体に流延し、半乾燥状態のフィルムを金属支持体から剥離するとき、剥離抵

抗を大きく低減できる。なお、セルロースアセテート中のアルカリ土類金属の含有量は、原子吸光分析により定量できる。

【0046】前記態様(1)、(2)のセルロースアセテートは、例えばセルロースアセテートと前記酸解離指数 pK_a の酸またはその金属塩とを混合し、セルロースアセテートを前記酸又はその金属塩で処理することにより調製できる。上記酸又はその金属塩の混合や処理は、任意の工程、例えば、セルロースアセテートの製造工程（例えば、加水分解・熟成工程終了後の耐熱安定剤の添加工程など）やセルロースアセテートの製造後に行うことができる。また、酸又はその金属塩による処理は、粉粒状、フレーク状セルロースアセテートの洗浄や浸漬処理、含浸処理などで行ってもよい。さらに、前記混合や処理は、セルロースアセテートを含むドープに、酸又はその金属塩を添加することによって行ってもよい。なお、前記酸解離指数 pK_a の酸又はその金属塩の混合や処理は、作業性を損なわない適当な温度、例えば $10 \sim 70^\circ\text{C}$ （好ましくは $15 \sim 50^\circ\text{C}$ ）程度の温度で行うことができ、混合又は処理時間は、適当な範囲、例えば、1分～12時間程度の範囲から選択できる。このような特定 pK_a の酸又はその金属塩を用いると、セルロースアセテート及び／又はヘミセルロースアセテートに結合するカルボキシル基のうち少なくとも一部を酸型のカルボキシル基として存在させることができる。

【0047】本発明では、このようにして調製したドープを流延、乾燥して製膜するが、可能工程での負荷をなるべく小さくするため予め濃厚化することも好ましい。濃厚化の方法は特に限定されないが、例えば下記の方法が挙げられる。

①低濃度溶液を筒体とその内部の周方向に回転する回転羽根外周の回転軌跡との間に導くとともに、溶液との間に温度差を与えて溶媒を蒸発させながら高濃度溶液を得る方法（例えば、特開平4-259511号公報等）

②加熱した低濃度溶液をノズルから容器内に吹き込み、溶液をノズルから容器内壁に当たるまでの間で溶媒をフラッシュ蒸発させるとともに、溶媒蒸気を容器から抜き出し、高濃度溶液を容器底から抜き出す方法（例えば、USP第2,541,012号、同第2,858,229号、同第4,414,341号、同第4,504,355号各明細書などに記載の方法）

【0048】本発明のセルロースアシレート製膜は、従来セルロースアシレートフィルム製造に供する溶液流延製膜方法及び溶液流延製膜装置が用いられる。溶解機（釜）から調製された固形分量が $10 \sim 40\%$ のドープをタンクで一旦貯蔵し、ドープに含まれている泡を脱泡したり、金網やネルなどの適当な濾材を用いて、未溶解物やゴミ、不純物などの異物を濾過除去しておく。貯蔵タンクからドープを、例えば回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギヤポンプを通して流延部に送

液する。流延方法は以下の方法として、①ドープを加圧ダイから支持体上に均一に押し出す方法、②一旦支持体上に流延されたドープをブレードで膜厚を調節するドクターブレードによる方法、③或いは逆回転するロールで調節するリバースロールコーターによる方法等があるが、①の加圧ダイによる方法が好ましい。加圧ダイにはコートハンガータイプやTダイタイプ等があるがいずれも好ましく用いることができ、支持体の上方設置される。

10 【0049】加圧ダイを2基以上設置しセルロースアシレート溶液を2層以上共流延してもよい。具体的には以下の方法が挙げられる。

①支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアシレートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させる（例えば特開昭61-158414号、特開平1-122419号、特開平11-198285号に記載の方法が適応できる）。

②2つの流延口からセルロースアシレート溶液を流延する（例えば特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、特開平6-134933号に記載の方法が適用できる）

③高粘度セルロースアシレート溶液の流れを低粘度のセルロースアシレート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアシレート溶液を同時に押し出す流延方法（特開昭56-162617号に記載の方法が適用できる）。

④2個の流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成型したフィルムを剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第二の流延を行なう（特公昭44-20235号に記載の方法が適用できる）。これらの共流延されるセルロースアシレート溶液は同一の溶液でもよいし、異なるセルロースアシレート溶液でもよく特に限定されない。複数の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、UV吸収層、偏光層など）を同時に流延することも実施しうる。

【0050】共流延の場合の膜厚は、各層の厚さは特に限定されないが、好ましくは外部層が内部層より薄いことが好ましく用いられる。その際の外部層の膜厚は、1～50 μm が好ましく、特に好ましくは1～30 μm である。ここで、外部層とは、2層のバンド面（ドラム面）ではない面、3層以上の場合は完成したフィルムの両表面側の層を示す。内部層とは、2層の場合はバンド面（ドラム面）。3層以上の場合は外部層より内側にある層を示す。

【0051】このようにして押し出されたドープは支持体（エンドレスに走行しているバンドやドラム）の上に均一に流延する。支持体表面は鏡面状態に仕上げておくことが好ましく、クロムメッキによって鏡面仕上げされたドラムや、表面研磨によって鏡面仕上げされたステ

ンレスバンドが好ましい。これらの支持体の表面温度は10℃以下が好ましい。支持体がほぼ一周した剥離点で、生乾きのドープ膜（ウェブとも呼ぶ）を支持体から剥離する。この間に、ドープから溶剤を揮発させ、目的とする残留溶媒にすることがポイントである。つまり、ドープ膜の厚み方向でのベルト表面付近での溶媒濃度が高すぎる場合には、剥離した時、ベルトにドープが残ってしまい、次の流延に支障をきたす。更に剥離する力に耐えるだけのウェブ強度が必要である。剥離時点での残留溶媒量は、ベルトやドラム上での乾燥方法によっても異なり、ドープ表面から風を当てて乾燥する方法よりは、ベルト或いはドラム裏面から伝熱する方法が効果的に残留溶媒量を低減することが出来るのである。ドープの乾燥は、一般的には支持体（ドラム或いはベルト）の表面側、つまり支持体上にあるドープの表面から熱風を当てる方法、ドラム或いはベルトの裏面から熱風を当てる方法、温度コントロールした液体をベルトやドラムのドープ流延面の反対側の裏面から接触させて、伝熱によりドラム或いはベルトを加熱し表面温度をコントロールする液体伝熱方法などがあるが、裏面液体伝熱方式が好ましい。流延される前の支持体の表面温度はドープに用いられている溶媒の沸点以下であれば何度でもよい。しかし乾燥を促進するためには、また支持体上での流動性を失わせるためには、使用される溶媒の内の最も沸点の低い溶媒の沸点より1～10℃低い温度に設定することが好ましい。好ましい乾燥温度は40～250℃、特に70～180℃が好ましい。さらに残留溶媒を除去するために、50～160℃で乾燥され、その場合逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることが好ましく用いられている。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。使用する溶媒によって乾燥温度、乾燥風量及び乾燥時間が異なり、使用溶媒の種類、組合せに応じて適宜選べばよい。最終仕上がりフィルムの残留溶媒量は2重量%以下、更に0.4重量%以下であることが、寸度安定性が良好なフィルムを得る上で好ましい。

【0052】本発明のセルロースアシレート溶液におけるセルロースアシレートの静的光散乱による会合分子量に関して記述する。前記のとおり、流延によって得られた未乾のフィルムは金属支持体から剥離が必要であり、実際には未乾フィルムを冷却してゲル化させ、剥離することになる。本発明者らの鋭意検討の結果、溶液中の静的光散乱による会合分子量を80万以上、好ましくは100万以上とすることがゲル化に大きく関係してくることを見いだした。なお、静的光散乱による会合分子量の好ましい上限は500万であり、さらに好ましい上限は300万である。会合分子量を制御する方法にはいくつかの方法があるが、例えば会合分子量を大きくする方法としては以下を挙げることができる。①貧溶剤の添加、

②冷却、高温溶解時間の短縮、③冷却温度アップ（例えば-70℃→-30℃）、高温溶解温度ダウン。

【0053】支持体から剥取ったウェブの乾燥工程ではフィルムは巾方向に収縮しようとし、高温で乾燥するほど収縮が大きくなる。この収縮を可能な限り抑制しながら乾燥することが、出来上がったフィルムの平面性を良好にする上で好ましい。この点から、例えば、特開昭62-46625号公報に示されているような乾燥全工程或いは一部の工程を幅方向にクリップでウェブの巾両端を巾保持しつつ乾燥させる方法（テンター方式）が好ましい。

【0054】本発明では、乾燥したウェブ（フィルム）を延伸することにより特定のレターデーション値を発現させることを特徴とする。例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、同4-284211号、同4-298310号、同11-48271号などに記載されている方法を利用できる。これにより、セルロースアシレートフィルムの面内レターデーション値を制御できる。即ちフィルムを延伸することでレターデーション値を上げることができる。フィルムの延伸は、常温または加熱条件下で実施する。加熱温度は、フィルムのガラス転移温度以下であることが好ましい。フィルムの延伸は、一軸延伸でもよく2軸延伸でもよい。フィルムは、乾燥中の処理で延伸することができ、特に溶媒が残存する場合は有効である。例えば、フィルムの搬送ローラーの速度を調節して、フィルムの剥ぎ取り速度よりもフィルムの巻き取り速度の方を速くするとフィルムは延伸される。フィルムの巾をテンターで保持しながら搬送して、テンターの巾を徐々に広げることによってもフィルムを延伸できる。フィルムの乾燥後に、延伸機を用いて1軸延伸することもできる。延伸倍率は特に限定はされないが、0乃至100%であることが好ましい。これら流延から後乾燥までの工程は、空気雰囲気下でもよいし窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下でもよい。

【0055】セルロースアシレートフィルムの製造に係わる巻き取り機は一般的に使用されているものでよく、定テンション法、定トルク法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法などの巻き取り方法で巻き取ることができる。出来上がり（乾燥後）のセルロースアシレートフィルムの厚さは、使用目的によって異なるが、通常5から500μmの範囲であり、更に40～250μmの範囲が好ましく、特に30～150μmの範囲が最も好ましい。フィルム厚さの調製は、所望の厚さになるように、ドープ中に含まれる固形分濃度、ダイの口金のスリット間隙、ダイからの押し出し圧力、支持体速度等を調節すればよい。これらの製膜法以外にも従来知られているセルロースアシレート溶液を流延製膜する種々の方法（例えば特開昭61-94724号、同61-148013号、特開平4-

85011号、同4-286611号、同5-185443号、同5-185445号、同6-278149号、同8-207210号公報などに記載の方法)を好ましく用いることが出来、用いる溶媒の沸点等の違いを考慮して各条件を設定することによりそれぞれの公報に記載の内容と同様の効果が得られる。セルロースアシレートフィルムは製膜後、塗布により、下引層、帯電防止層、ハレーション防止層、保護層等を設けても良い。

【0056】このようにして得られたセルロースアシレートフィルムは以下の用途に利用できる。

①液晶表示装置の光学補償シート

セルロースアシレートフィルムは、液晶表示装置の光学補償シートとして用いると特に効果がある。セルロースアシレートフィルムには、フィルムそのものを光学補償シートとして用いることができる。なお、フィルムそのものを光学補償シートとして用いる場合は、偏光素子(後述)の透過軸と、セルロースアシレートフィルムからなる光学補償シートの遅相軸とを実質的に平行または垂直になるように配置することが好ましい。このような偏光素子と光学補償シートとの配置については、特開平10-48420号公報に記載がある。液晶表示装置は、二枚の電極基板の間に液晶を担持してなる液晶セル、その両側に配置された二枚の偏光素子、および該液晶セルと該偏光素子との間に少なくとも一枚の光学補償シートを配置した構成を有している。液晶セルの液晶層は、通常は、二枚の基板の間にスペーサーを挟み込んで形成した空間に液晶を封入して形成する。透明電極層は、導電性物質を含む透明な膜として基板上に形成する。液晶セルには、さらにガスバリアー層、ハードコート層あるいは(透明電極層の接着に用いる)アンダーコート層を設けてもよい。これらの層は、通常、基板上に設けられる。液晶セルの基板は、一般に80~500 μ mの厚さを有する。光学補償シートは、液晶画面の着色を取り除くための複屈折率フィルムである。セルロースアシレートフィルムそのものを、光学補償シートとして用いることができる。また、液晶表示装置の視野角を改良するため、セルロースアシレートフィルムと、それとは(正/負の関係が)逆の複屈折を示すフィルムを重ねて光学補償シートとして用いてもよい。光学補償シートの厚さの範囲は、前述した本発明のフィルムの好ましい厚さと同じである。

【0057】②偏光板

偏光板は、偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる。一方の保護膜として、上記のセルロースアシレートフィルムを用いることができる。他方の保護膜は、通常のセルロースアシレートフィルムを用いてもよい。偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエー系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。偏光板の保護膜

は、25~350 μ mの厚さを有することが好ましく、50~200 μ mの厚さを有することがさらに好ましい。液晶表示装置には、表面処理膜を設けてもよい。表面処理膜の機能には、ハードコート、防曇処理、防眩処理および反射防止処理が含まれる。セルロースアシレートフィルムの遅相軸と偏光膜の透過軸のなす角度は3°以下になるように配置することが好ましく、2°以下になるように配置することがさらに好ましく、1°以下になるように配置することが最も好ましい。セルロースアシレートフィルムを偏光板の透明保護膜として使用する場合、セルロースアシレートフィルムを表面処理することが好ましい。表面処理としては、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理または紫外線照射処理を実施する。酸処理またはアルカリ処理、すなわちセルロースアシレートに対するケン化処理を実施することが特に好ましい。

【0058】③ディスコティック液晶性分子を含む光学的異方性層

支持体の上に液晶(特にディスコティック液晶性分子)を含む光学的異方性層を設けた光学補償シートも提案されている(特開平3-9325号、同6-148429号、同8-50206号、同9-26572号の各公報記載)。セルロースアシレートフィルムは、そのような光学補償シートの支持体としても用いることができる。光学的異方性層は、負の一軸性を有し傾斜配向したディスコティック液晶性分子を含む層であることが好ましい。ディスコティック液晶性分子の円盤面と支持体面とのなす角は、光学的異方性層の深さ方向において変化している(ハイブリッド配向している)ことが好ましい。ディスコティック液晶性分子の光軸は、円盤面の法線方向に存在する。ディスコティック液晶性分子は、光軸方向の屈折率よりも円盤面方向の屈折率が大きな複屈折性を有する。ディスコティック液晶性分子は、支持体表面に対して実質的に水平に配向させてもよい。

【0059】④VA型液晶表示装置

セルロースアシレートフィルムは、VAモードの液晶セルを有するVA型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として特に有利に用いられる。VA型液晶表示装置に用いる光学補償シートには、レターデーションの絶対値が最小となる方向が光学補償シートの面内にも法線方向にも存在しないことが好ましい。VA型液晶表示装置に用いる光学補償シートの光学的性質は、光学的異方性層の光学的性質、支持体の光学的性質および光学的異方性層と支持体との配置により決定される。

【0060】⑤OCB型液晶表示装置およびHAN型液晶表示装置

セルロースアシレートフィルムは、OCBモードの液晶セルを有するOCB型液晶表示装置あるいはHANモードの液晶セルを有するHAN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体としても有利に用いられる。OCB型液

10

20

30

40

50

晶表示装置あるいはHAN型液晶表示装置に用いる光学補償シートには、レターデーションの絶対値が最小となる方向が光学補償シートの面内にも法線方向にも存在しないことが好ましい。OCB型液晶表示装置あるいはHAN型液晶表示装置に用いる光学補償シートの光学的性質も、光学的異方性層の光学的性質、支持体の光学的性質および光学的異方性層と支持体との配置により決定される。

【0061】⑥その他の液晶表示装置

セルロースアシレートフィルムは、ASM (Axially Symmetric Aligned Microcell) モードの液晶セルを有するASM型液晶表示装置の光学補償シートの支持体としても有利に用いられる。ASMモードの液晶セルは、セルの厚さが位置調整可能な樹脂スペーサーにより維持されているとの特徴がある。その他の性質は、TNモードの液晶セルと同様である。ASMモードの液晶セルとASM型液晶表示装置については、Kume外の論文 (Kume et al., SID 98 Digest 1089 (1998)) に記載がある。セルロースアシレートフィルムを、TNモードの液晶セルを有するTN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として用いてもよい。TNモードの液晶セルとTN型液晶表示装置については、古くから良く知られている。TN型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、特開平3-9325号、同6-148429号、同8-50206号、同9-26572号の各公報に記載がある。

【0062】

【実施例】各実施例において、セルロースアシレート、溶液およびフィルムの化学的性質および物理的性質は、以下のように測定および算出した。

【0063】(1) セルロースアシレートの酢化度 (%)

酸化度はケン化法により測定した。乾燥したセルロース*

$$\eta_{rel} = T/T_0$$

$$[\eta] = (\ln \eta_{rel}) / C$$

$$DP = [\eta] / K_m$$

【0066】(4) 溶液の安定性

得られた溶液またはスラリーの状態を常温 (25℃) で静置保存したまま観察し、以下のA、B、C、Dの4段階に評価した。

A: 20日間経時でも透明性と液均一性を示す。

B: 10日間経時まで透明性と液均一性を保持しているが、20日で少し白濁が見られる。

C: 液作製終了時では透明性と均一な液であるが、一日経時するとゲル化し不均一な液となる。

D: 液は膨潤・溶解が見られず不透明性で不均一な溶液状態である。

【0067】(5) フィルム面状

*アシレートを精秤し、アセトンとジメチルスルホキシドとの混合溶媒 (容量比4:1) に溶解した後、所定量の1N-水酸化ナトリウム水溶液を添加し、25℃で2時間ケン化した。フェノールフタレインを指示薬として添加し、1N-硫酸 (濃度ファクター: F) で過剰の水酸化ナトリウムを滴定した。また、上記と同様の方法により、ブランクテストを行った。そして、下記式に従って酢化度 (%) を算出した。

$$\text{酢化度 (\%)} = (6.005 \times (B - A) \times F) / W$$

式中、Aは試料の滴定に要した1N-硫酸量 (ml)、Bはブランクテストに要した1N-硫酸量 (ml)、Fは1N-硫酸のファクター、Wは試料重量を示す。

【0064】(2) セルロースアシレートの平均分子量および分子量分布

ゲル濾過カラムに、屈折率、光散乱を検出する検出器を接続した高速液体クロマトグラフィーシステム (GPC-LALLS) を用い測定した。測定条件は以下の通りである。

溶媒: メチレンクロリド

カラム: GMH×1 (東ソー (株) 製)

試料濃度: 0.1 W/v %

流量: 1 ml/min

試料注入量: 300 μl

標準試料: ポリメタクリル酸メチル (Mw = 188, 200)

温度: 23℃

【0065】(3) セルロースアシレートの粘度平均重合度 (DP)

絶乾したセルロースアシレート約0.2gを精秤し、メチレンクロリド: エタノール = 9:1 (重量比) の混合溶媒100mlに溶解した。これをオストワルド粘度計にて25℃で落下秒数を測定し、重合度を以下の式により求めた。

T: 測定試料の落下秒数

T0: 溶剤単独の落下秒数

C: 濃度 (g/l)

Km: 6×10^{-4}

フィルムを目視で観察し、その面状を以下の如く評価した。

A: フィルム表面は平滑である。

B: フィルム表面は平滑であるが、少し異物が見られる。

C: フィルム表面に弱い凹凸が見られ、異物の存在がはっきり観察される。

D: フィルムに凹凸が見られ、異物が多数見られる。

【0068】(6) フィルムのレターデーション値
エリブソメーター (M-150、日本分光 (株) 製) を用いて、波長550nmにおけるRレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。

【0069】(7) フィルムの軸ずれ角度

自動複屈折計(KOBRA-21ADH、王子計測機器(株))で3cmおきに軸ずれ角度を測定した。各々の測定は幅方向10点で行い、平均値を求めた。遅相軸角度については標準偏差も求めた。

【0070】(8) フィルムのヘイズ

ヘイズ計(1001DP型、日本電色工業(株)製)を用いて測定した。

【0071】(9) 会合分子量

下記方法に従って、静的光散乱法を用いて測定する。なおこれらの測定は装置の都合上希薄領域で測定するが、これらの測定値は高濃度域のドーブの挙動を反映している。

①セルロースアシレートドーブに使用する溶剤に溶かし、0.1wt%、0.3wt%、0.4wt%の溶液を調製する。なお、秤量は吸湿を防ぐためセルロースアシレートは120℃で2時間乾燥したものを、25℃10%rhで行う。溶解方法は、ドーブ溶解時に採用した方法(常温溶解法、冷却溶解法、高温溶解法)に従って実施する。

②これらの溶液、および溶剤を0.2μmのテフロン(登録商標)製フィルターで濾過する。

③これらの静的光散乱を、光散乱測定装置(大塚電子(株)製DLS-700)を用い、25℃において30度から140度まで10度間隔で測定する。

④これらのデータを付属のデータ解析ソフトを用い、BERRYプロット法にて求める。なお、この解析に必要な屈折率はアッペ屈折系で求めた溶剤の値を用い、屈折率の濃度勾配(dn/dc)は、示差屈折計(大塚電子(株)製DRM-1021)を用い、光散乱測定に用いた溶剤、溶液を用いて測定する。

【0072】[実施例1]

(1-1) セルロースアシレート溶液の作製

下記の3種の溶解方法にてセルロースアシレート溶液を作製した。各実施例および比較例の詳細な溶剤組成については表1に記載した。なお、シリカ粒子(粒径20nm)、トリフェニルフォスフェート/ビスフェニルジフェニルフォスフェート(1/2)、2,4-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジンをそれぞれセルロースアシレートの0.5質量%、1.0質量%、1.0質量%添加した。さらに、水準によってはレーターション上昇剤として(2,4,6-トリ(m-トルイルアミノ))-1,3,5-トリルイジンをセルロースアシレートに対して3.5質量%添加した(表1に上昇剤「有」と記載)

【0073】(1-1a) 常温溶解(表1に「常温」と記載)

溶媒中に、よく攪拌しつつ表1記載のセルロースアシレートを徐々に添加し、室温(25℃)にて3時間放置し膨潤させた。得られた膨潤混合物を還流冷却機を有する混合タンク中で50℃において攪拌しながら溶解した。

【0074】(1-1b) 冷却溶解(表1に「冷却」と記載)

溶媒中に、よく攪拌しつつ表1記載のセルロースアシレートを徐々に添加し、室温(25℃)にて3時間放置し膨潤させた。得られた膨潤混合物をゆっくり攪拌しながら、-8℃/分で-30℃まで冷却、その後表1記載の温度まで冷却し6時間経過した後、+8℃/分で昇温し内容物のゾル化がある程度進んだ段階で、内容物の攪拌を開始した。50℃まで加温しドーブを得た。

【0075】(1-1c) 高温溶解(表1に「高温」と記載)

溶媒中に、よく攪拌しつつ表1記載のセルロースアシレートを徐々に添加し、室温(25℃)にて3時間放置し膨潤させた。得られた膨潤混合物を、二重構造のステンレス製密閉容器に入れた。容器の外側のジャケットに高温水蒸気を通すことで+8℃/分で加温し1MPa下、表1記載の温度で5分間保持した。その後外側のジャケットに50℃の水を通し-8℃/分で50℃まで冷却し、ドーブを得た。

【0076】(1-2) セルロースアシレート溶液の濾過

次に得られたドーブを50℃にて、絶対濾過精度0.01mmの濾紙(東洋濾紙(株)製、#63)で濾過し、さらに絶対濾過精度0.0025mmの濾紙(ボール社製、FH025)にて濾過した。

【0077】(1-3) セルロースアシレートフィルムの作製および延伸

(1-3a) 低温保持条件

得られたドーブを、バンド流延機を用いて流延し、残留溶剤量が15質量%のフィルムの状態で、130℃の条件で、テンターを用いて25%の延伸倍率で横延伸し、延伸後の幅のまま50℃で30秒間保持した後クリップを外してセルロースアシレートフィルム(厚さ:80μm)

(1-3b) 高温保持条件

得られたドーブを、バンド流延機を用いて流延した。残留溶剤量が15重量%のフィルムを、130℃の条件で、テンターを用いて25%の延伸倍率で横延伸し、延伸後の幅のまま130℃で15秒間保持した後クリップを外してセルロースアシレートフィルムTAC-3(厚さ:80μm)を製造した。

【0079】

【表1】

【表1】表1 ドープの調製

	セルロースアシレート				溶解法 下段は溶解温度(℃)	溶剤			濃度 セルロースアシレート 質量% / 溶剤 質量%の質量%	上昇剤
	アシル基 置換度 A	C3-5のアシル基 アシル基 置換度 B	DP	非塩素系溶剤 上段：組成 ¹⁾ 下段：比率 (wt%)		塩素系溶剤 上段：組成 ¹⁾ 下段：比率 (wt%)	アミド系 上段：組成 ¹⁾ 下段：比率 (wt%)			
実施例-1 比較例-1	2.7	-	0	300	冷却 -70	MA/CP 80/10	MC 5	MOL 5	20	なし
実施例-2 比較例-2	2.7	-	0	300	冷却 -70	MA/CP 80/10	MC 5	MOL 5	20	有り
実施例-3 比較例-3	2.3	Pr	0.3	680	常温 25	MA/TX 60/30	添加せず	MOL/POL 5/5	18	なし
実施例-4 比較例-4	2.3	Pr	0.3	680	常温 25	MA/TX 60/30	添加せず	MOL/POL 5/5	18	有り
実施例-5 比較例-5	2.4	n-Bu	0.1	450	高温 110	AC/MA 70/15	添加せず	MOL/EOL 5/5	20	なし
実施例-6 比較例-6	2.4	n-Bu	0.1	450	高温 110	AC/MA 70/15	添加せず	MOL/EOL 5/5	20	有り
比較例-7	2.7	-	0	300	冷却 -70	MA/AA 15/85	添加せず	添加せず	18	有り
比較例-8	2.7	-	0	300	冷却 -70	MA/DOE 35/55	MC 10	添加せず	18	有り

1) アシル基：Pr=プロピル基、Bt=ブチル基を示す。

2) 溶剤：MA=酢酸メチル、CH=シクロヘキサン、AC=アセトン、AA=アセト酢酸メチル、TX=1,3,5-トリオキシベンゼン、CP=シクロペンタン、MC=メチルクロロイド、MOL=メタノール、EOL=エタノール、POL=1-プロパノール、DOE=ジエチルエーテルを示す。

【0080】*なお、用いたセルロースアシレートの6位アシル置換度はいずれも0.90以下であった。また、静的光散乱法でもとめた会合分子量はいずれの水準も100万以下であった。

【0081】(1-3) 結果

得られたセルロースアシレートの溶液およびフィルムを上述の項目に従って評価した。実施例に記載のセルロースアシレート溶液およびフィルムは、その溶液安定性、フィルムの機械物性、光学物性において特に問題は認め

らず、レターデーション上昇剤の有無によりそのレターデーションを自由に制御できると共に、軸ずれの角度も問題なかった。一方、130℃でフィルムを保持した比較例1から6はその軸ずれの偏差が大きすぎて、均一性に問題があることがわかった。比較例7、8は均一なドープが形成されず面状で問題があった。

【0082】

【表2】

【表2】表2 製膜・評価

	溶液の安定性	フィルム面状	Re (nm)	Rth (nm)	遅相軸角度 (°)	標準偏差 (°)	Δλ' 値(%)	保持条件
実施例-1	A	A	70	130	0.5	0.3	0.1	低温
実施例-2	A	A	70	240	0.3	0.3	0.1	低温
実施例-3	A	A	115	120	0.5	0.4	0.1	低温
実施例-4	A	A	105	260	0.3	0.3	0.1	低温
実施例-5	A	A	80	300	0.6	0.4	0.1	低温
実施例-6	A	A	85	310	0.2	0.2	0.1	低温
実施例-7	A	A	105	260	2.0	1.5	0.1	高温
実施例-8	A	A	80	300	1.1	1.0	0.1	高温
比較例-1	A	A	70	130	2.5	1.8	0.1	高温
比較例-2	A	A	70	240	2.7	2.2	0.1	高温
比較例-3	A	A	115	120	2.2	1.7	0.1	高温
比較例-4	A	A	85	310	0.8	3.3	0.1	高温
比較例-5	B	B	70	300	1.5	2.1	0.7	高温
比較例-6	B	B	70	300	3.9	4.1	1.4	高温

【0083】実施例2

実施例1と同様にしてセルロースアシレート溶液を作製した。各実施例および比較例の詳細な溶剤組成については表3に記載した。添加剤は実施例1と同様である。なお、溶液によっては剥離剤としてクエン酸モノエチルをセルロースアシレートに対して400ppmになるように溶液中に添加した。水準によって加えるレターデーション上昇剤も実施例1と同様に添加した。なお、本発明における共流延の内部層、外部層を形成する液としては上記セルロースアシレート溶液を濃度および溶剤組成を変えて用いた。詳細は表3に合わせて示した。また、溶解、濾過についても実施例1と同様に行った。

【0084】このようにした作製した溶液を特開昭56-162617号に記載の流延機を用いて流延し、12

0℃の環境下で30分乾燥して溶剤を蒸発させセルロースアシレートフィルムを得た。層構成は本発明においては二層または三層であり、二層ではバンド面から内部層／外部層の構成、三層では外部層／内部層／外部層のサンドイッチ型であった。詳細は表1に示した。なお、本流延機で流延速度を変更してその対応速度を計測しており、以下の3ランクで評価した結果を表2に合わせて示した。

- 30 ○：流延速度大（40m/分超）
 △：流延速度中（30～40m/分以上）
 X：流延速度小（30m/分未満）

【0085】

【表3】

【表3】表3 ドーブの調製

	モノマー										溶解法 下段：溶解 温度(℃)	溶剤				配合分 子量 (万)	膜厚 乾燥全量 の重量%	上段：乾燥 層数 下段：膜の 乾燥厚 (μm)	上 昇 剤	剥 離 剤
	A	B	DP	全量 度 C	6 位ア シル化 度 D	非遊離溶剤 上段：組成 下段：比率 (wt%)		遊離溶剤 上段：組成 下段：比率 (wt%)		70-4 上段：組成 下段：比率 (wt%)										
						モノマー 組成度 A	モノマー 組成度 B	モノマー 組成度 C	モノマー 組成度 D			モノマー 組成度 E	モノマー 組成度 F							
実施例-1	2.70	0	300	2.70	0.92	MA/CP 70/5	MC	MOL	180	2.2	1	有								
比較例-1								15			80	有								
実施例-2	2.80	0	300	2.80	0.94	MA/CP 70/10	MC	MOL	120	2.0	1	有								
比較例-2								15			80	有								
実施例-3	2.30	Pr	330	2.60	0.92	MA/TX 60/20	添加せず	MOL/POL	250	1.8	1	有								
比較例-3								5/15			80	有								
実施例-4	2.30	Pr	320	2.60	0.90	MA/TX 60/20	添加せず	MOL/POL	200	1.8	1	有								
実施例-7								10/10			80	有								
実施例-5	2.40	n-Bu	290	2.50	0.92	ACMA 65/10	添加せず	MOL/BOL	150	1.9	2	有								
実施例-8	2.40	n-Bu	290	2.50	0.92	ACMA 65/15	添加せず	MOL/BOL	150	2.0	30 外部層： 5.0	有								
比較例-6	2.40	n-Bu	450	2.50	0.92	ACMA 65/10	添加せず	MOL/BOL	180	1.9	3	有								
比較例-4	2.40	n-Bu	450	2.50	0.92	ACMA 65/15	添加せず	MOL/BOL	180	2.0	15+15 外部層： 5.0	有								
比較例-5	2.70	0	300	2.70	0.89	MA/AA 30/70	添加せず	添加せず	60	1.8	1	有								
比較例-6	2.70	0	300	2.70	0.85	MA/DOE 35/65	MC	添加せず	80	1.8	1	有								

70-4は：Pr=ブチル基、Bt=ブチル基を示す。

溶剤：MA=酢酸メチル、CH=シロキサン、AC=アクリル、TX=1,3,5-トリメチルベンゼン、CP=シロキサン、MC=メチルシロキサン、MOL=ポリメチルシロキサン、BOL=ポリブチルシロキサン、DOE=ジメチルシロキサンを示す。

【0086】結果

得られたセルロースアシレート溶液およびフィルムを上述の項目に従って評価した。実施例に記載のセルロースアシレート溶液およびフィルムは、その溶液安定性、フィルムの機械物性、光学物性において特に問題は認め

られず、レターデーション上昇剤の有無によりそのレターデーションを自由に制御できると共に、軸ずれの角度も問題なかった。一方、130℃でフィルムを保持した比較例1から6はその軸ずれの偏差が大きすぎて、均一性に問題があることがわかった。比較例7、8は均一なド

ープが形成されず面状で問題があった。

【0087】また、特開平06-134993号公報記載の共流延法に従ってバンド側に本発明の実施例1、空気側に本発明の実施例2のドーブを積層したが、溶液安定性、フィルムの機械物性、光学物性において特に問題は認められなかった。このようにして得た実施例1から実施例6のセルロースアシレートフィルムを、特開平10-48420号公報の実施例1に記載の液晶表示装置、特開平9-26572号公報の実施例1に記載のディスコティック液晶分子を含む光学的異方性層、ポリビニルアルコールを塗布した配向膜、特開2000-154261号公報の図2～9に記載のVA型液晶表示装

置、特開2000-154261号公報の図10～15に記載のOCB型液晶表示装置に用いたところ未実装のものに比べてムラ、輝度の低下は起こらず、視野角が改良されることを確認した。また実施例7から実施例8のフィルムを実装した場合、わずかにムラが観察されたが、ほとんど気にならない程度であった。これに対し、比較例1から比較例4のフィルムを実装すると視野角は改良されるものの、ムラが顕著に確認され実用上問題があった。さらに、比較例5、比較例6のフィルムの実装では輝度の低下が起こり実用上問題があった。

【0088】

【表4】

【表4】表4 製膜・評価

	溶液の安定性	フィルム面状	Re (nm)	Rth (nm)	遅相軸角度 (°)	標準偏差 (°)	Δλ 値 (%)	流延速度	保持条件
実施例-1	A	A	50	130	0.5	0.3	0.3	○	低温
実施例-2	A	A	55	240	0.3	0.2	0.1	○	低温
実施例-3	A	A	70	120	0.4	0.4	0.2	○	低温
実施例-4	A	A	70	260	0.3	0.3	0.2	○	低温
実施例-5	A	A	60	300	0.6	0.4	0.1	○	低温
実施例-6	A	A	60	310	0.2	0.2	0.1	○	低温
実施例-7	A	A	70	260	2.1	1.5	0.2	○	高温
実施例-8	A	A	60	300	1.1	1.0	0.1	○	高温
比較例-1	A	A	50	130	2.5	1.8	0.3	○	高温
比較例-2	A	A	55	240	2.7	2.2	0.1	○	高温
比較例-3	A	A	70	120	2.3	1.7	0.2	○	高温
比較例-4	A	A	60	310	0.8	3.3	0.1	○	高温
比較例-5	B	B	80	300	1.5	2.1	0.7	×	高温
比較例-6	B	B	80	300	3.9	4.1	1.4	×	高温

【0089】

【発明の効果】セルロースアシレートを実質的に非塩素系溶剤を主溶剤とする混合溶剤に溶解後、製膜したのちに、延伸したセルロースアシレートフィルムの製造方法であって、該セルロースアシレートフィルムのレターデーション値Reが20乃至120nmの範囲にあり、かつ、レターデーション値Rthが70乃至400nmの範

40 囲にあり、更に遅相軸角度の面内の平均の絶対値が3°以下であり、かつ遅相軸角度の標準偏差が1.5°以下であることを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法により、溶解後の液経時安定性を改善し、フィルムの機械特性、光学特性の問題のないセルロースアシレートフィルムを製造した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

B 2 9 L 11:00

B 2 9 L 11:00

F ターム (参考) 4F205 AA01 AB07 AB11 AB14 AB17
AC05 AG01 AG03 GA07 GB02
GB26 GC07 GE22 GE24 QW21
4F210 AA01 AB06 AB07 AB17 AG01
AG03 AH73 AR06 QC03 QG01
QG15 QG18